

S/N unknown

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Kadowaki, et al. Serial No.: unknown  
Filed: concurrent herewith Docket No.: 10876.45US01  
Title: A CO REMOVER THAT IS SIMPLE IN STRUCTURE AND PERFORMS A  
SELECTIVE REACTION OF CO AT A HIGH CO SELECTIVITY

CERTIFICATE UNDER 37 CFR 1.10

'Express Mail' mailing label number: EL435542158US

Date of Deposit: February 18, 2000

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service 'Express Mail Post Office To Addressee' service under 37 CFR 1.10 on the date indicated above and is addressed to the Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231.

By: Linda McCormick  
Name: Linda McCormick

jc542 U.S. PTO  
09/507079  
02/18/00

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT(S)

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Dear Sir:

Applicants enclose herewith one certified copy of a Japanese application, Serial  
No. 11-042231, filed February 19, 1999, the right of priority of which is claimed under 35  
U.S.C. § 119.

Respectfully submitted,

MERCHANT & GOULD P.C.  
3100 Norwest Center  
90 South Seventh Street  
Minneapolis, Minnesota 55402  
(612) 332-5300

By: D.P. Mueller  
Douglas P. Mueller  
Reg. No. 30,300

Dated: February 18, 2000

DPM/rw

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

JC542 U.S. PTO  
09/507079  
02/18/00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 2月19日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第042231号

出 願 人

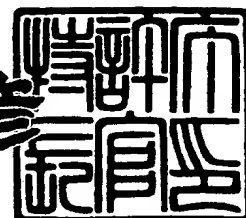
Applicant(s):

三洋電機株式会社

2000年 1月 7日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特平11-3092665

【書類名】 特許願

【整理番号】 NAB0983297

【提出日】 平成11年 2月19日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 8/06

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社  
社内

【氏名】 門脇 正天

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社  
社内

【氏名】 三宅 泰夫

【特許出願人】

【識別番号】 000001889

【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代理人】

【識別番号】 100090446

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 司朗

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014823

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9004596

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 CO 除去装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一酸化炭素を含む水素リッチなガスに空気を混合する空気混合器と、ガス流通管の内部に選択酸化触媒が充填されることによって選択酸化触媒層が形成されており、空気混合部で生成された混合ガスを前記選択酸化触媒層に流通させることによって一酸化炭素を選択的に酸化する選択酸化触媒器とからなる CO 除去装置において、

前記選択酸化触媒器には、

選択酸化触媒層のガス流通方向途中において、ガス流通管内の中央寄りを流通するガスと外周寄りを流通するガスとを混合攪拌するガス混合攪拌部と、

当該ガス混合攪拌部より上流側において前記選択酸化触媒層を周りから冷却できるよう設けられた冷却部とが備えられていることを特徴とする CO 除去装置。

【請求項 2】 前記冷却部は、

前記ガス流通管の外周に隣接して設けられた冷却媒体の流路からなることを特徴とする請求項 1 記載の CO 除去装置。

【請求項 3】 前記ガス混合攪拌部は、

前記ガス流通管の内面に突出して設けられた部材であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の CO 除去装置。

【請求項 4】 前記ガス混合攪拌部は、

前記ガス流通管の内面に沿って環状に配された部材からなることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の CO 除去装置。

【請求項 5】 前記ガス混合攪拌部は、

ワッシャリング状の部材からなることを特徴とする請求項 4 記載の CO 除去装置。

【請求項 6】 前記ガス混合攪拌部は、

前記ガス流通管の管径が、上流側より下流側の方で小さく設定されることによって形成されていることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の CO 除去装置。

【請求項 7】 ガス流通管の内部に触媒が充填されることによって触媒層が

形成されており、ガスを流通させることによって触媒反応器を有し、ガスが触媒層を通過することによって発熱しながら反応する反応装置であって、

前記触媒反応器には、

前記触媒層のガス流通方向途中において、ガス流通管内の中央寄りを流通するガスと外周寄りを流通するガスとを混合攪拌するガス混合攪拌部と、

当該ガス混合攪拌部より上流側において前記触媒層をその周りに冷却できるよう設けられた冷却部とが備えられていることを特徴とする反応装置。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、発熱を伴いながらガスを触媒反応させる反応装置に関し、特に燃料電池発電システムに用いるCO除去装置に関するものである。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

燃料電池発電システムにおいては、通常、燃料電池の燃料極に水素リッチなガスを供給すると共に空気極に空気を供給し、電気化学的に反応させて発電を行う。

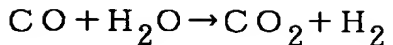
この水素リッチなガスは、比較的容易かつ安価に入手することができる天然ガス、ナフサ等の軽質炭化水素やメタノール等のアルコール類を燃料とし、図9に示すように、この燃料に水蒸気を混合して、改質器101で水蒸気改質することにより生成している。

##### 【0003】

改質器101における水蒸気改質反応は、改質用触媒層を高温に加熱しながら行われるが、この際、水素と共に一酸化炭素も副生される。

燃料電池104の燃料極には、白金などの触媒が用いられているが、一酸化炭素は、この触媒を劣化させて発電性能を低下させる原因となるので、改質器101の下流にCO変成器102を設け、下記反応式のように一酸化炭素を水蒸気で変成することにより一酸化炭素の濃度を低減してから燃料電池104に供給するようにしているものが多い。

## 【0004】

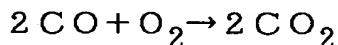


ただし、CO変成器103では、一酸化炭素の濃度を1%程度までしか低減することができず、固体高分子型（PEFC）のように比較的低温で作動する燃料電池の場合は、電極触媒の劣化が生じやすいので、更に改質ガス中の一酸化炭素の濃度を低減する必要がある。

## 【0005】

そこで、例えば、特開平8-100184号公報に開示されている燃料電池発電システムのように、CO除去装置103を設け、改質ガスに少量の空気を添加混合し、選択酸化触媒層を通過させて下記反応式のように一酸化炭素を選択的に酸化することにより一酸化炭素を除去してから燃料電池104に供給する方法がとられている。

## 【0006】



CO除去装置においては、選択性を良好に保つこと、即ちできるだけ水素を燃焼させることなく一酸化炭素をよく燃焼させることが望まれ、そのために選択酸化触媒層を適正な温度範囲に保つことが重要である。適正な温度範囲は、触媒の種類によっても異なるが、例えばルテニウム触媒では140℃～190℃程度のものがよく知られ、選択酸化触媒層の温度が、この温度範囲より高くなると酸化反応の選択性が悪くなり、この温度範囲より低くなると一酸化炭素が効率よく燃焼されない。

## 【0007】

選択酸化触媒層内ではガスが選択酸化反応することにより発熱するので、選択酸化触媒層の温度を上記の適温に保つことを考慮して、通常は選択酸化触媒層を冷却しながら運転している。

ところで、このようなCO除去装置において、選択酸化触媒内では、改質ガスと空気の混合物が選択酸化触媒に最初に接触する入口付近では反応が急激に進行しやすい。そのため入口付近で高温となり、酸素がほとんど消費されてしまうという状態に陥りやすい。そして、入口側で酸素が消費されてしまうと、出口側で

は酸素不足の状態になるため、メタン生成反応などの副反応が生じる傾向もある。

【0008】

従って、CO除去装置で副反応を抑え高反応率を得るためには、選択酸化触媒層が適正な温度範囲を越えることなく、且つ選択酸化触媒層のガス入口側から出口側にかけてできるだけ分散して選択酸化反応を進行させるようコントロールすることが必要である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

このような制御は、選択酸化触媒層の部分ごとに、空気の供給や冷却を細かく制御すれば可能とも考えられるが、簡素な装置構成のCO除去装置では、温度コントロールを細かく行うことは難しい。

例えば、現在、比較的簡単な構成のCO除去装置としては、円筒管の中に選択酸化触媒を充填した選択酸化触媒器を設け、改質ガスと空気を混合してその入口部に送り込むと共に、選択酸化触媒層を冷却する冷却水を円筒管の周りに流して温度調節しながら運転するものが知られている。このようなCO除去装置では、選択酸化触媒層の外周部は冷却水に近いので比較的低温となり、中央部は比較的高温となる傾向となる。そのため、選択酸化触媒層の中央部の温度が適温となるよう冷却制御できたとしても、外周部を流れるガスは、適温よりも低くなり反応が十分に進行しないので、それだけ反応率が低くなってしまう。一方、選択酸化触媒層の外周部の温度を適温に制御すると、中央部の温度が高くなり過ぎ、入口付近で酸素が消費されてしまう傾向になる。

【0010】

このような課題に対して、特開平8-47621号公報に開示されているCO除去装置のように、燃料ガスの上流側から順に第1反応器、第2反応器、第3反応器を設け、各反応器の入口に別々に空気を分配して供給したり、選択酸化触媒層において、入口側の触媒充填密度を低く調整することは、反応を入口側から出口側にかけて分散して行わせたり、選択酸化触媒層の適正な温度分布を得るのに有効とは考えられるが、空気の分配機構を設けたり触媒の充填密度調整を行う必

要があるので、この点で装置構成の簡素さに欠ける。

【 0 0 1 1 】

なお、上述したような課題は、CO除去装置だけではなく、ガスを触媒槽に供給し、当該触媒槽を通過させることによって発熱しながら反応させる反応装置においては共通するものと考えられる。

本発明は上記課題に鑑みてなされたものであって、比較的簡単な装置構成であって、且つ副反応を抑え高反応率で所望の反応（COの選択酸化反応）を行うことのできる反応装置、並びにCO除去装置を提供することを目的とする。

【 0 0 1 2 】

【課題を解決する手段】

上記課題を解決するために、本発明のCO除去装置では、一酸化炭素を含む水素リッチなガスに空気を混合する空気混合器と、ガス流通管の内部に選択酸化触媒が充填されて選択酸化触媒層が形成された選択酸化触媒器とを備えるものであって、この選択酸化触媒器に、選択酸化触媒層のガス流通方向途中において、ガス流通管内の中央寄りを流通するガスと外周寄りを流通するガスとを混合攪拌するガス混合攪拌部を設け、このガス混合攪拌部より上流側において選択酸化触媒層を周りから冷却できるよう冷却部を設ける構成とした。

【 0 0 1 3 】

この構成によれば、一酸化炭素を含む水素リッチなガスが空気と混合された後、まず選択酸化触媒層の上流部を流通しながら選択酸化反応が行われる。

この上流部においては、冷却部で選択酸化触媒が周りから冷却されるので、冷却部から遠い中央寄りを通過するガスは比較的高温で、冷却部に近い外周寄りを通過するガスは比較的低温となる。従って、冷却部によって、触媒層中央部の温度が適温となるように冷却を調整すれば、中央部を通過するガスは選択触媒層でよく反応する。一方、触媒層の外周寄りを通過するガスは、低目の温度となり、十分に反応しない状態で上流部を通過する。従って、選択酸化触媒層の上流部において外周寄りを通過したガスには、未反応の一酸化炭素及び空気がある程度含まれていることになる。

【 0 0 1 4 】



次に、ガス混合攪拌部においては、中央寄りのガスと外周寄りのガスとが混合攪拌され、ガス温度も平均化される。

そして、上記外周寄りを通じたガスに含まれていた未反応の一酸化炭素及び空気は、混合攪拌されたガス中に移行され、混合攪拌されたガスが選択酸化触媒層の下流部を通過するときに選択酸化反応される。

#### 【0015】

従って、選択酸化触媒層の上流部及び下流部のいずれにおいても、温度が高くなりすぎることなく且つ選択酸化触媒反応がなされることになる。

また、選択酸化触媒器の上流側に設けられた空気混合器で空気が混合されるようになっているので、空気分配機構のようなものは必要なく、その点で装置構成が簡素である。

#### 【0016】

ガス混合攪拌部についても、例えばガス流通管の内面にワッシャリング状の部材を設けることにより簡単に形成でき、冷却部も、選択酸化触媒層を周りから冷却できればよいので簡単な構成とすることができる。

このように、本発明のCO除去装置は、全体的に簡単な装置構成とすることができる。

#### 【0017】

##### 【発明の実施の形態】

##### （実施の形態1）

図1は、本発明の一実施形態にかかるCO除去装置の概略構成図であり、図2はその動作説明図である。

このCO除去装置1は、上記図9で説明したCO除去装置103と同様、改質器及びCO変成器で製造された改質ガス（一酸化炭素を含む水素リッチなガス）中の一酸化炭素を除去して燃料電池に供給するものであって、改質ガスに空気を混合させる空気混合器2及び選択酸化触媒器3とから構成されている。

#### 【0018】

空気混合器2は、選択酸化触媒器3に送り込まれる改質ガスに、空気を数%混合するものであって、従来から一般的にCO除去装置に用いられているものを適

用することができる。

ここでは、空気混合器 2 は、図示するように、改質ガスが送り込まれる配管 2 1 に、空気ポンプ（不図示）からの空気用配管 2 2 が合流するようになっており、装置運転中は、配管 2 1 を流通する改質ガス中の CO 濃度を測定しながら、 $O_2/CO$  比の値が適当な範囲に入るように、空気ポンプから送り込む空気量を調整するものとする。通常この  $O_2/CO$  比の値は、0.5～3 程度の範囲に設定するのが適当とされている。

#### 【0019】

空気混合器 2 としては、これ以外に、ガスバーナに一般的に用いられている空気吸引機構を適用して、改質ガスをノズルから噴射して周囲の空気を吸い込むエゼクタ機構を用いることもできる。

選択酸化触媒器 3 は、ガス流通管 3 0 と、そのガス流通管 3 0 に選択触媒が充填されることによって形成された選択酸化触媒層 4 0 と、選択酸化触媒層 4 0 のガス流通方向途中において、ガス流通管 3 0 内の中央寄りを流通するガスと外周寄りを流通するガスとを混合攪拌するガス混合攪拌部 5 0 と、ガス混合攪拌部 5 0 より上流側において選択酸化触媒層 4 0 を冷却できるよう設けられた冷却部 6 0 とから構成されている。

#### 【0020】

図 3 は、CO 除去装置 1 の一例を示す斜視図である。図示したものは円筒型の一例であって、本図では選択酸化触媒器 3 の内部構造を表わすために、選択酸化触媒層 4 0 は示していない。

図 3 のガス流通管 3 0 は、その上端が蓋 3 1 で塞がれ、上記配管 2 1 はこの蓋 3 1 に連結されている。また、ガス流通管 3 0 内の底部には、選択酸化触媒層 4 0 を形成するために選択酸化触媒を載置する網状の載置台 3 2 が設置されている。

#### 【0021】

また、選択酸化触媒器 3 の組み立てや選択酸化触媒の詰め替えを容易に行うことができるように、蓋 3 1 は着脱可能な構成としている。

なお、選択酸化触媒器 3 のガス流通管 3 0 は、一般的には図 3 のように円筒形

状の金属板からなる管を用いることが好ましいが、角筒形状の管を用いることもできる。

#### 【0022】

選択酸化触媒は、従来からCO除去装置に用いられている触媒を用いればよい。なお、一般的な選択酸化触媒は、100℃～250℃程度の温度範囲内で一酸化炭素の選択酸化作用を有するが、近年、数十℃～150℃程度で選択酸化する触媒も開発されている。

選択酸化触媒の具体例としては、白金(Pt)、金(Au)、ロジウム(Rh)、ルテニウム(Ru)といった金属を1種以上含有する触媒を挙げることができる。適正な温度範囲は、触媒の種類によっても異なるが、市販のルテニウム触媒の活性温度域(優れた選択酸化性を示す温度域)は、大体140～190℃である。

#### 【0023】

選択酸化触媒層40は、このような触媒を、ハニカム状に成型したアルミナ多孔体に担持させたもの、或は、粒状のアルミナ担体や粒状のゼオライト等に担持させたものを、ガス流通管30内に充填することによって形成されている。

通常、選択酸化触媒層40の体積は、配管21から送り込まれる改質ガスの選択酸化触媒層に対する空間速度が1000～15,000 hr<sup>-1</sup>の範囲内に入るように設定する。

#### 【0024】

冷却部60は、選択酸化触媒層40の上流部41をその外側から冷却するものであって、特に、酸化反応が活発に起こりやすい選択酸化触媒層40のガス入口付近を冷却するものである。

この冷却部60は、冷却媒体を流通させて冷却する水冷式または空冷式が一般的である。

#### 【0025】

水冷式の冷却部60は、選択酸化触媒層40の上流部41において、冷却水の流通路を、選択酸化触媒層40の側面に沿って設けることによって形成することができる。

具体的には、ガス流通管 3 0 が円筒形の場合は、図 3 のようにその周りに円筒管を設けて二重円筒形状とし、その外側の円環状通路に冷却水を流通させるようにすれば、構成が簡素で且つ選択酸化触媒層 4 0 を周りから効果的に冷却できる冷却部 6 0 を構成することができる。この他に、ガス流通管 3 0 の外周に、冷却水用の配管をコイル状に巻きつけることによっても冷却部 6 0 を構成することができる。

## 【 0 0 2 6 】

一方、空冷式の場合は、ガス流通管 3 0 の周囲に、冷却水流通路の代わりに冷却フィンを設け大気中の放熱させることによって、冷却部 6 0 を形成することができる。

空冷式の方が簡素ではあるが、水冷式にするとそれに隣接する選択酸化触媒層 4 0 の外周部の温度を 1 0 0 ℃ 付近にコントロールすることは比較的容易に行える点でより好ましい。

## 【 0 0 2 7 】

ここで、ガス混合攪拌部 5 0 及び冷却部 6 0 の機能について、図 2 を参照しながら説明する。

一般的に、ガス流通管内の触媒層をガスが通過するときは、その流れ方向にほぼ平行に流れるので、選択酸化触媒層 4 0 の上流部 4 1 を流通するガスも、ガス流通管 3 0 内の中央寄りを流通するガス（図 2 の白抜矢印 A）及び外周寄りを流通するガス（図 2 の白抜矢印 B）は、ガス流通管 3 0 の内面に沿って平行に流れ、相互に混合攪拌されることはない。

## 【 0 0 2 8 】

従って、上流部 4 1 の外周寄りを流通するガス B は、冷却部 6 0 に近いところを通過するので、中央寄りを流通するガス A よりも温度が低くなる。

ここで冷却部 6 0 が、中央寄りを流通するガス A が選択酸化反応に適したとなるように冷却を行うものとする、中央部を通過するガス A は上流部 4 1 でよく選択酸化反応され、外周寄りを通過するガス B は、比較的低温のため十分に反応が進行しないまま上流部 4 1 を通過する。従って、このガス B には、未反応の一酸化炭素及び空気が含まれる。

## 【0029】

ガス混合攪拌部50は、この中央寄りを流通するガスAと外周寄りを流通するガスBとを混合攪拌することによって、選択酸化触媒層40の下流部42に導かれるガスを均一化するものである。

ガス混合攪拌部50を通過したガス（図2の白抜矢印C）は、上記のガスAとガスBとが成分的にも温度的にも均一化されたものである。従って、このガスCは、ガスBよりは高い温度となり、ガスC中に含まれる未反応の一酸化炭素及び空気は、ガスCが下流部42を通過するときに選択酸化反応されることになる。

## 【0030】

なお、選択酸化触媒層40自体においても、触媒担持体の形状に従ってガスは多少拡散されるので、ガスを混合攪拌する機能が多少は有するものと考えられるが、中央寄りを流通するガスAと外周寄りを流通するガスBとを混合攪拌して均一化できるほどではない。ガス混合攪拌部50は、通常の触媒層が持つ混合攪拌機能よりも強い混合攪拌機能を持つものであって、その望ましい形態については後で説明する。

## 【0031】

（ガス混合攪拌部50の設置位置及び冷却部60の設置範囲について）

ガス混合攪拌部50を設ける位置について考察すると、選択酸化触媒層40において、上流部41の体積が全体の1/3以上を占めるようにするべきである。これは、上流部41の体積比率がこれより小さいと、選択酸化触媒層の入口に近いところでガスが混合攪拌されてしまうので、上流部における反応が過剰となって温度が高くなりやすく、それに伴って下流部において酸素不足傾向になりやすいためである。

## 【0032】

従って、選択酸化触媒層40の入口側から出口側までの距離をL1、選択酸化触媒層40の入口側からガス混合攪拌部50までの距離をL2とすると、

$L2/L1 \geq 1/3$  となるように設定することが望ましいということが言える。

ガス混合攪拌部50を設ける箇所の数については、通常は一ヶ所でよいが、場合によっては2ヶ所以上にガス混合攪拌部50を設けた方がよいと考えられる。

## 【 0 0 3 3 】

その理由を図 2 において説明すると、下流部 4 2 内を流通するガス C についても、外周部を流通するガスは中央部を流通するガスと比べて冷却されやすいため、下流部 4 2 の外周部で徐々に反応が進行しにくくなる傾向が生じることもある。特に、下流部 4 2 のガス流通方向長さが大きい場合には、そのような傾向が生じやすい。

## 【 0 0 3 4 】

従って、そのような場合には、下流部 4 2 の中にもガス混合攪拌部を設ける（ガス混合攪拌部 5 0 を 2 ヶ所以上に設ける）ことによって、反応の低下を抑えることが望ましいと考えられる。

なお、ガス混合攪拌部 5 0 を 2 ヶ所以上に設ける場合は、 $1/3 \leq L2/L1 \leq 1/2$  となる範囲に 1 ヶ所以上、 $2/3 \leq L2/L1 \leq 3/4$  となる範囲にも 1 ヶ所以上設けることが望ましい。

## 【 0 0 3 5 】

冷却部 6 0 の設置範囲については、選択酸化触媒層 4 0 の入口近傍における急激な酸化反応を抑制するために、選択酸化触媒層の入口から流通方向長さに対して少なくとも  $1/4$  程度下流側までの範囲が必要と考えられる。即ち冷却部 6 0 を配設する流通方向長さ（冷却領域の長さ）を  $L3$  とすると、 $1/4 \leq L3/L1$  とすべきである。

## 【 0 0 3 6 】

そして、選択酸化触媒層の形状や運転条件にもよるが、水冷方式の場合は、 $L3/L1$  が  $1/2$  程度になるよう設定するのが適当と考えられる。

運転時には、選択酸化触媒層 4 0 の上流部 4 1 における触媒層中央部の温度が、適温（通常は  $140 \sim 190^{\circ}\text{C}$  程度）の範囲に入るように、冷却部 6 0 に冷却媒体を流通させる。

## 【 0 0 3 7 】

図 3 の CO 除去装置の場合、冷却部 6 0 には、水ポンプ（不図示）から冷却水が送り込まれるが、選択酸化触媒層 4 0 の入口付近の中央部が最も高温となりやすいので、その部分の温度を監視しながら、当該温度が適温の範囲に入るように

冷却水の流量を制御する。

なお、空冷式の場合は、水冷式と比べて冷却力が低いので、水冷式の場合よりも冷却領域の長さ  $L_3$  を大きく設定する必要があると考えられる。

【 0 0 3 8 】

（ガス混合攪拌部 5 0 の形態について）

ガス混合攪拌部 5 0 の幾つかの形態について、具体例を挙げながら説明する。

① 先ず、ガス混合攪拌部 5 0 の代表的な形態として、ガス流通管 3 0 の内面に沿って、外周寄りを流通するガス B の進路を妨げるように、突出する部材を環状に配設したものを挙げる事ができる。

【 0 0 3 9 】

この場合、その突出部材によって進路が妨げれたガス B は、中央部側へと導かれるので、中央寄りを流通するガス A と混合攪拌され、選択酸化触媒層 4 0 の下流部 4 2 に導かれる（図 2 参照）。

この形態の具体例として、ガス流通管 3 0 が円筒状の場合には、図 3 に示すようにワッシャリング状の部材をガス流通管 3 0 の内面に取り付けることによってガス混合攪拌部 5 0 を形成することが挙げられる。

【 0 0 4 0 】

このようなワッシャリング状部材を用いると、部材の形状がシンプルなため作製が容易であるし、ガス流通管 3 0 の内部に固定具や溶接で取り付ける際も、比較的容易に取り付けることができる。

別の具体例として、図 4（a）のように、複数の板片状の部材 5 1 をガス流通管 3 0 の内面に環状に取り付けることによってガス混合攪拌部 5 0 を形成することもできる。

【 0 0 4 1 】

更に、上記図 4（a）の変形例として、図 4（b）のように、複数の板片状の部材 5 2 をガス流通管 3 0 の内面に、ひねりを加えた状態で環状に取り付けることによってガス混合攪拌部 5 0 を形成してもよい。

このように部材 5 2 にひねりを加えて、いわばプロペラ状に取り付けることによって、外周寄りを流通するガス B を中央部側へ導いて中央寄りを流通するガス

Aと混合攪拌する作用と共に、選択酸化触媒層 4 0 の下流部 4 2 に導かれるガスを旋回させることによって混合攪拌する作用も生じることになる。

② 次に、ガス混合攪拌部 5 0 を形成しようとする場所において、ガス流通管 3 0 の管径を上流側よりも下流側で絞ることによってガス混合攪拌部 5 0 を形成する形態を挙げることができる。

#### 【 0 0 4 2 】

図 5 は、この形態に該当する C O 除去装置の概略構成を示す図であって、ガス流通管 3 0 において、上流側よりも下流側の方が管径が小さくなるよう変化する径縮小部分 5 3 が設けられている。

この径縮小部分 5 3 においては、選択酸化触媒が充填されていても、内部が空洞になっていてもよい。

#### 【 0 0 4 3 】

この場合も、上記の突出部材を設ける場合と同様に、外周寄りを流通するガスは、径縮小部分 5 3 で中央部側へ導かれて、中央寄りを流通するガスと混合攪拌され、選択酸化触媒層 4 0 の下流部 4 2 に導かれる。

なお、図 5 の例では、ガス流通管 3 0 の管径はガス混合攪拌部 5 0 の下流側で再び拡大し、選択酸化触媒層 4 0 の下流部 4 2 は上流部 4 1 とほぼ同等の径で形成されているが、ガス流通管 3 0 の管径をガス混合攪拌部 5 0 の下流側で拡大させず、下流部 4 2 の径を上流部 4 1 の径よりも小さく形成してもよい。

#### 【 0 0 4 4 】

但し、下流部 4 2 の体積を一定とすれば、下流部 4 2 の径を小さく設定するほど、ガス流通方向の長さを大きく設定しなければならないので、コンパクトな装置とするためには、図 5 のようにガス混合攪拌部 5 0 の下流側で管径を再び拡大させる方が有利である。

③ ガス混合攪拌部 5 0 の別の形態として、例えば、円筒状のガス流通管 3 0 において、図 3 の例とは逆に、ガス流通管 3 0 内部の中央部に円形の邪魔板を設置し、外周部ではガスが流通できるようにしておくことによっても、ガス混合攪拌部 5 0 は形成できる。

#### 【 0 0 4 5 】



この場合、中央寄りを流通するガス A が邪魔板で進路が妨げれ、外周部側へと導かれるので、外周寄りを流通するガス B と混合攪拌され、選択酸化触媒層 4 0 の下流部 4 2 に導かれることになる。

④ 次に、ガス混合攪拌部 5 0 を形成する部材を固定する形態に関して、例えば、上記のワッシャリング状部材や円形の邪魔板を用いる場合、その固定方法としては、ガス流通管 3 0 の内面に取り付ける以外に、選択酸化触媒層 4 0 の中に挟みこんで固定することも可能である。特に、選択酸化触媒層 4 0 の担持体として、上記のハニカム状に成形したアルミナ多孔体のような一定形状の成型物を用いる場合は、このような固定方法でも十分である。

⑤ 更に④の変形例として、ワッシャリング状部材や円形の邪魔板を用いる代わりに、選択酸化触媒層 4 0 において、その外周部もしくは中央部に充填物を充填することにより、ガス流通路を部分的に閉塞することによっても、ガス混合攪拌部 5 0 を形成することができる。

#### 【0 0 4 6】

##### (実施の形態 2)

図 6 は、角筒型の C O 除去装置の一例を示す斜視図である。

C O 除去装置 1 において、ガス流通管 3 0 が角筒形の場合は、選択酸化触媒層の上流部を取り巻くように冷却部を配設してもよいが、本図のように、一对の平面状の冷却水路からなる冷却部 6 0 を、選択酸化触媒層の上流部を挟み込むように配設してもよい。

この場合、選択酸化触媒層の上流部を流れるガスは、冷却部 6 0 に隣接する両側部（図 6 では左右両側部）では比較的低温、中央部では比較的高温となる。

#### 【0 0 4 7】

従って、ガス混合攪拌部 5 0 としては、両側部を流通するガスと中央部を流通するガスが混合攪拌されるように、この両側部を遮断する形状の部材を設ければよく、具体的には、図 6 に示すような一对の長形状の板状部材を設ければよい。

なお、上記実施の形態 1, 2 では、C O 除去装置について説明したが、本発明は、C O 除去装置に限らず、ガスを触媒槽に供給し、当該触媒槽を通過させるこ

とによって発熱しながら反応させる反応装置に適用するが可能であって、同様の効果を得ることができる。

【 0 0 4 8 】

【実施例】

上記実施の形態（図 3 のような円筒型の CO 除去装置）に基づき、以下の各仕様で実施例の CO 除去装置を作製した。

また、ガス混合攪拌部 5 0 を設けない比較例の CO 除去装置も作製し、これら実施例及び比較例の各 CO 除去装置を運転しながら、選択酸化触媒層内の温度測定、並びに CO 除去装置から出てくる改質ガスの CO 濃度測定を行った。

【 0 0 4 9 】

ガス流通管 3 0 の材質：S U S 3 1 6、選択酸化触媒：R u / アルミナペレット（N E ケムキャット製）、改質ガス組成：水素 7 9 %、二酸化炭素 2 0 %、一酸化炭素 1 % については、すべての実施例及び比較例に共通である。

（実施例 1）

$L/D = 7$ （ $D$  は選択酸化触媒層の直径、 $L$  は選択酸化触媒層の長さ）、

ガス混合攪拌部 5 0 の設置場所：一ヶ所（ $L_2/L_1 = 0.6$  の点）、

ガス混合攪拌部 5 0：ワッシャリング状の金属板、

ワッシャリング状金属板の厚さ 5 mm、

ガス流通管 3 0 の内径  $D_1$  に対するワッシャリング状金属板の内径  $D_2$  の比率  $D_2/D_1 = 0.8$

冷却部 6 0 は水冷方式、 $L_3/L_1 = 0.6$

$O_2/CO$  比 = 1.7、

温度測定点：触媒層入口から 0.5 cm の点、以降触媒出口側まで等間隔に合計 8 点。

（実施例 2）

ガス混合攪拌部 5 0 の設置場所：二ヶ所（ $L_2/L_1 = 0.5$  及び 0.8 の点）

その他の仕様は実施例 1 と同様。

（実施例 3）

$L/D = 5.6$ 、

ガス混合攪拌部 50 の設置場所：三ヶ所 ( $L_2/L_1 = 0.4$ 、 $0.7$  及び  $0.9$  の点)、

ワッシャリング状金属板の厚さ約  $2\text{ mm}$ 、

ガス流通管 30 の内径  $D_1$  に対するワッシャリング状金属板の内径  $D_2$  の比率  $D_2/D_1 = 0.8$

冷却部 60 は冷却フィンによる空冷方式（冷却領域は全域）、

その他の仕様は実施例 1 と同様。

（実施例 4）

ガス混合攪拌部 50 の設置場所：二ヶ所 ( $L_2/L_1 = 0.2$  及び  $0.7$  の点)

その他の仕様は実施例 1 と同様。

（比較例 1）

$O_2/CO$  比 =  $1.0$ 、

ガス混合攪拌部はなし、

冷却部は冷却フィンによる空冷方式（冷却領域は全域）、

その他の仕様は実施例 1 と同様。

（比較例 2）

ガス混合攪拌部はなし、

冷却部は冷却フィンによる空冷方式（冷却領域は全域）、

その他の仕様は実施例 1 と同様。

（比較例 3）

ガス混合攪拌部はなし、

その他の仕様は実施例 1 と同様。

（比較例 4）

$L/D = 5.6$ 、

$O_2/CO$  比 =  $1.3$ 、

ガス混合攪拌部はなし、

冷却部は冷却フィンによる空冷方式（冷却領域は全域）、

その他の仕様は実施例 1 と同様。

【0050】

【表 1】

	L/D	冷却部の方式	O <sub>2</sub> /CO比	混合攪拌部	CO濃度
実施例 1	7	水冷 (L3 / L1=0.6)	1.7	一カ所	6 ppm
実施例 2	7	水冷 (L3 / L1=0.6)	1.7	二カ所	3 ppm
実施例 3	5 6	空冷 (全域)	1.7	三ヶ所	6 ppm
実施例 4	7	水冷 (L3 / L1=0.6)	1.7	二カ所	3 5 ppm
比較例 1	7	空冷 (全域)	1.0	なし	4000ppm
比較例 2	7	空冷 (全域)	1.7	なし	
比較例 3	7	水冷 (L3 / L1=0.6)	1.7	なし	6500ppm
比較例 4	5 6	空冷 (全域)	1.3	なし	

【0051】

表 1 に各実施例及び比較例の特徴を簡単にまとめた。また、表 1 には、改質ガスの CO 濃度測定値も記載されている。

図 7 は、実施例 1, 2, 4 及び比較例 1 の CO 除去装置について、図 8 は、実施例 3 及び比較例 4 の CO 除去装置について、運転時の触媒層内温度を測定した結果を示すものであって、各測定点における相対長と測定温度との関係を示す特性図である。なお、相対長の数値は、触媒層入口から温度測定点までの距離を、触媒層全長（入口から出口までの距離）で割った値である。

【0052】

図 7 及び表 1 の CO 濃度測定値から次のことが分かる。

実施例 1, 2, 4 では、ガス流通方向の略全域にわたって、温度が大体 140 ～ 190℃ の範囲内に納まっており、温度分布も均一的である。また、CO 濃度も低い値を示している。

これに対して、比較例 1, 3 では、触媒層入口付近では、温度が 1 4 0 ~ 1 8 0℃の範囲内に納まっているが、下流側では 1 4 0℃を下回り、特に出口付近では 1 0 0℃未満に低下している。そして、CO 濃度もかなり高い値を示している。

#### 【0 0 5 3】

これは、実施例 1, 2, 4 ではガス混合攪拌部があるために、下流側でも反応がよく起こっているのに対して、比較例 1, 3 ではガス混合攪拌部がないために、下流側では反応があまり起こっていないことによるものと考えられる。

また、実施例 1, 2 と実施例 4 とを比べると、実施例 4 では、触媒層入口付近で 1 9 0℃程度まで上昇しており、CO 濃度が 3 5 p p m であるのに対して、実施例 1, 2 では、ガス流通方向の略全域にわたって温度が 1 4 0 ~ 1 8 0℃の範囲内に納まっており、温度分布が均一的であって、CO 濃度も 1 0 p p m 以下まで低減されている。

#### 【0 0 5 4】

実施例 4 では、実施例 1, 2 ほど CO 濃度が低レベルとならないのは、ガス混合攪拌部が入口近く ( $L2/L1 < 1/3$  に該当する位置) にあるため、触媒層入口付近で酸素が多めに消費され、出口付近で酸素不足気味になったためと考えられる。

これは、ガス混合攪拌部を設ける位置は  $L2/L1 \geq 1/3$  とするのがよいことを裏付けている。

#### 【0 0 5 5】

なお、図 7 において、実施例 1, 2, 4 及び比較例 1, 3 いずれのグラフも、上流側で山形に変化し、相対長 ( $L3/L1$ )  $1/2$  程度のところで 1 5 0℃前後に低下している。

これより、実施例 1, 2, 4 のような触媒層の形状で、水冷式の場合、相対長  $1/2$  程度までの範囲を水冷するのが適当であることが考察される。

#### 【0 0 5 6】

図 8 は、空冷方式の実施例 3 と比較例 4 とについて比較した結果であるが、この両者の比較からも上記と同様のことが言える。即ち、実施例 3 では、ガス流通

方向の略全域にわたって、温度が大体  $140 \sim 180^{\circ}\text{C}$  の範囲内に納まっており温度分布も均一的である。また、CO濃度も  $10 \text{ ppm}$  以下の低い値を示している。

#### 【0057】

これに対して、比較例4では、触媒層入口付近では、温度が  $140 \sim 180^{\circ}\text{C}$  の範囲内に納まっているが、下流側では  $140^{\circ}\text{C}$  を下回り、特に出口付近では  $100^{\circ}\text{C}$  未満に低下している。そして、CO濃度もかなり高い値を示している。

なお、実施例3では、水冷式と比べて冷却力の小さい空冷方式でも、このように良好な温度分布が得られているが、これは、 $L/D = 56$  とかなりガス流れ方向に長い形状でありガス流通管の表面積が大きいことが寄与しているものと考えられる。

#### 【0058】

また、図8の実施例3についてのグラフを観察すると、下流側ではやや階段状に温度が変化している。これは、ガス混合攪拌部が三ヶ所設けてあり、各ガス混合攪拌部の直下流側では温度の低下が小さいことを示している。

このことから、実施例3のようにガス流れ方向に長い形状の場合は、温度分布を均一化するためには、ガス混合攪拌部を複数ヶ所に設けることが有効であることがわかる。

#### 【0059】

##### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明は、CO除去装置において、一酸化炭素を含む水素リッチなガスに空気を混合する空気混合器と、ガス流通管の内部に選択酸化触媒が充填されて選択酸化触媒層が形成された選択酸化触媒器とを備えるものであって、この選択酸化触媒器に、選択酸化触媒層のガス流通方向途中において、ガス流通管内の中央寄りを流通するガスと外周寄りを流通するガスとを混合攪拌するガス混合攪拌部を設け、このガス混合攪拌部より上流側において選択酸化触媒層を周りから冷却できるよう冷却部を設ける構成とすることにより、全体的に簡単な装置構成であって、且つ選択酸化触媒層の上流部から下流部にかけて、温度が高くなり過ぎることなく且つ均一的に選択酸化触媒反応がなされるため、高い

反応率を得ることができる。

【0 0 6 0】

また、CO除去装置に限らず、ガスを触媒槽に供給し、当該触媒槽を通過させることによって発熱しながら反応させる反応装置には適用することが可能であって、同様の効果を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施の形態 1 にかかる CO 除去装置の概略構成図である。

【図 2】

図 1 に示す CO 除去装置の動作説明図である。

【図 3】

図 1 に示す CO 除去装置の具体例を示す斜視図である。

【図 4】

図 1 に示す CO 除去装置の具体例・変形例を示す部分斜視図である。

【図 5】

実施の形態 1 にかかる CO 除去装置の概略構成図である。

【図 6】

実施の形態 2 にかかる角筒型の CO 除去装置の一例を示す斜視図である。

【図 7】

実施例及び比較例の CO 除去装置について、運転時の触媒層内温度を測定した結果を示す特性図である。

【図 8】

実施例及び比較例の CO 除去装置について、運転時の触媒層内温度を測定した結果を示す特性図である。

【図 9】

一般的な燃料電池発電システムの一例を示す構成図である。

【符号の説明】

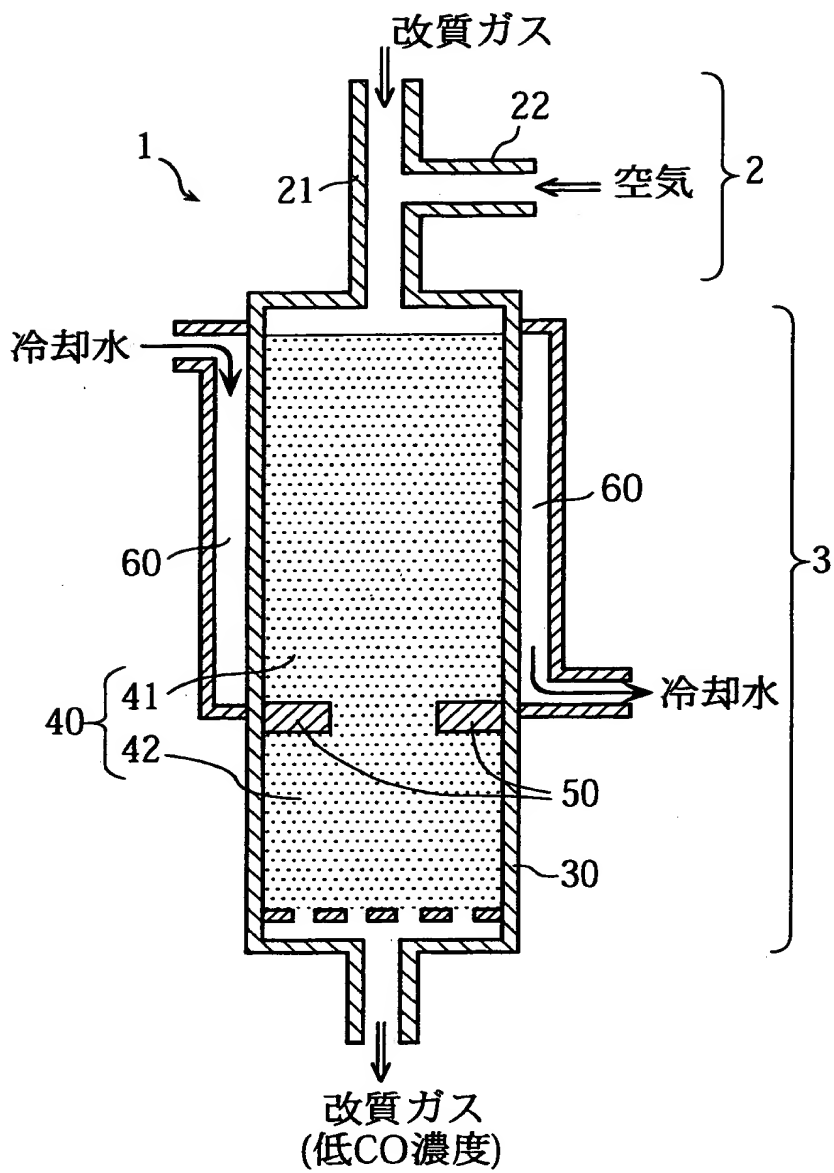
- 1 CO 除去装置
- 2 空気混合器

- 3 選択酸化触媒器
- 3 0 ガス流通管
- 4 0 選択酸化触媒層
- 4 1 上流部
- 4 2 下流部
- 5 0 ガス混合攪拌部
- 6 0 冷却部

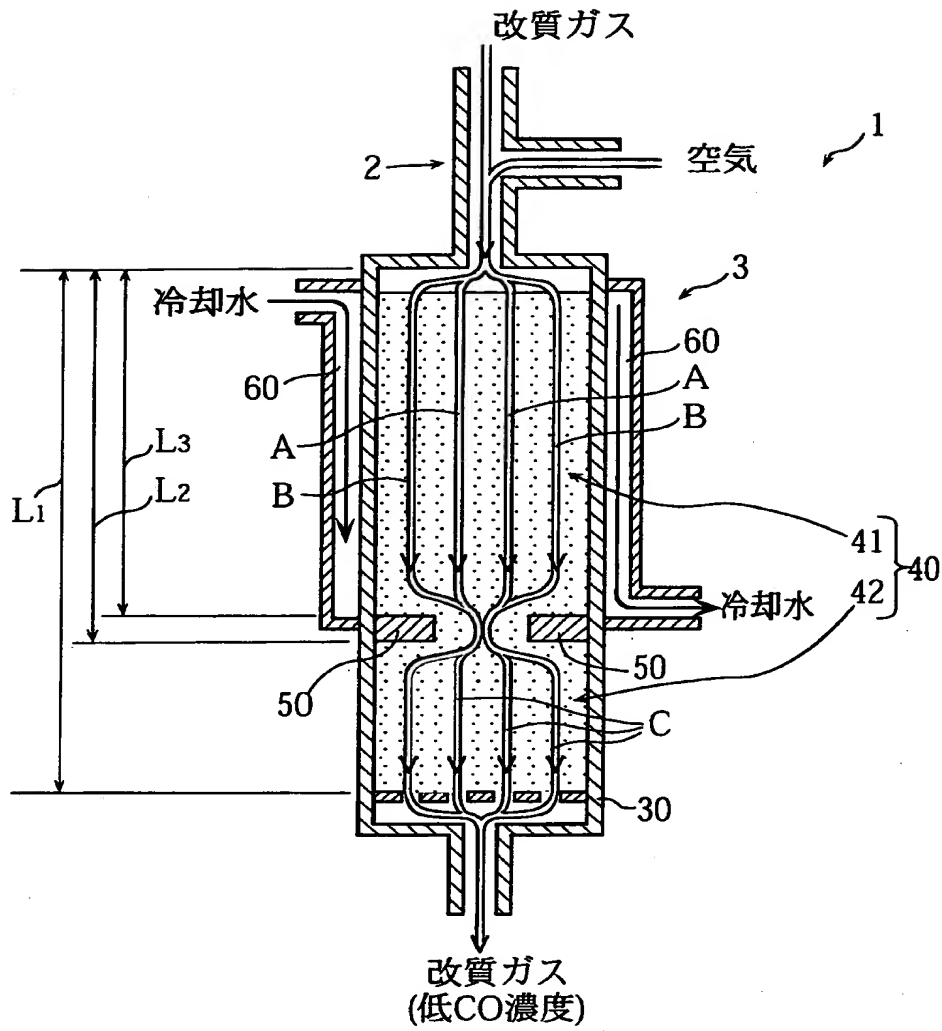


【書類名】 図面

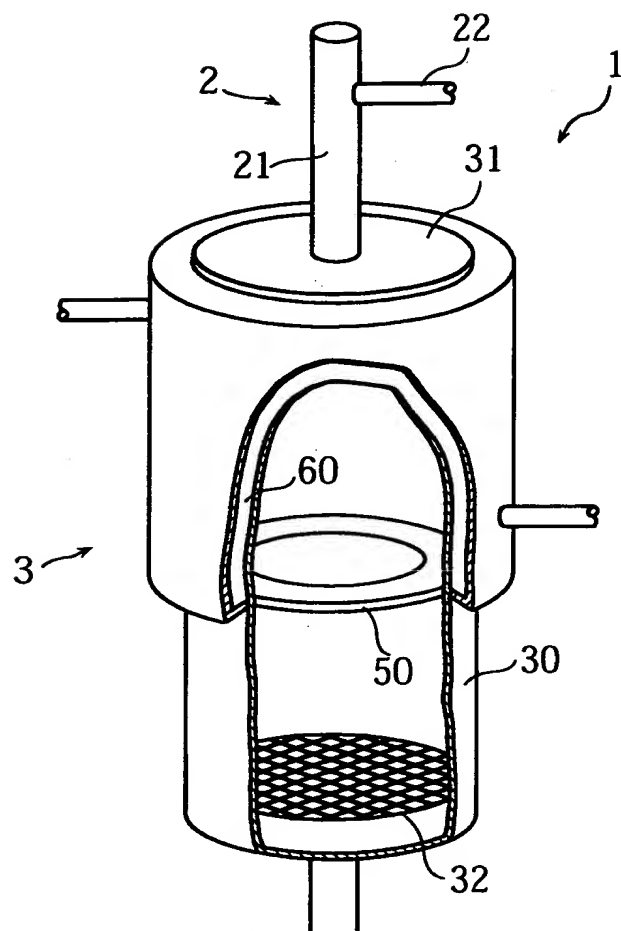
【図 1】



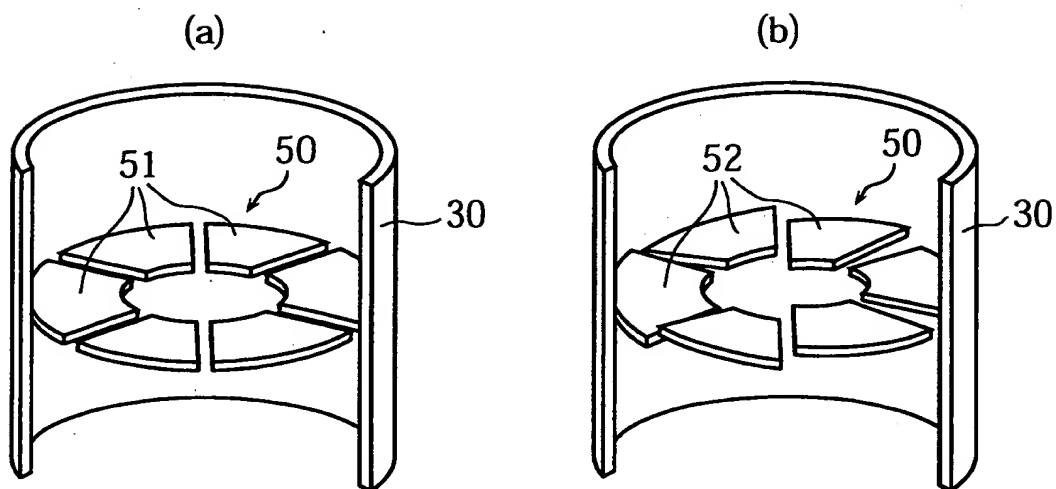
【図 2】



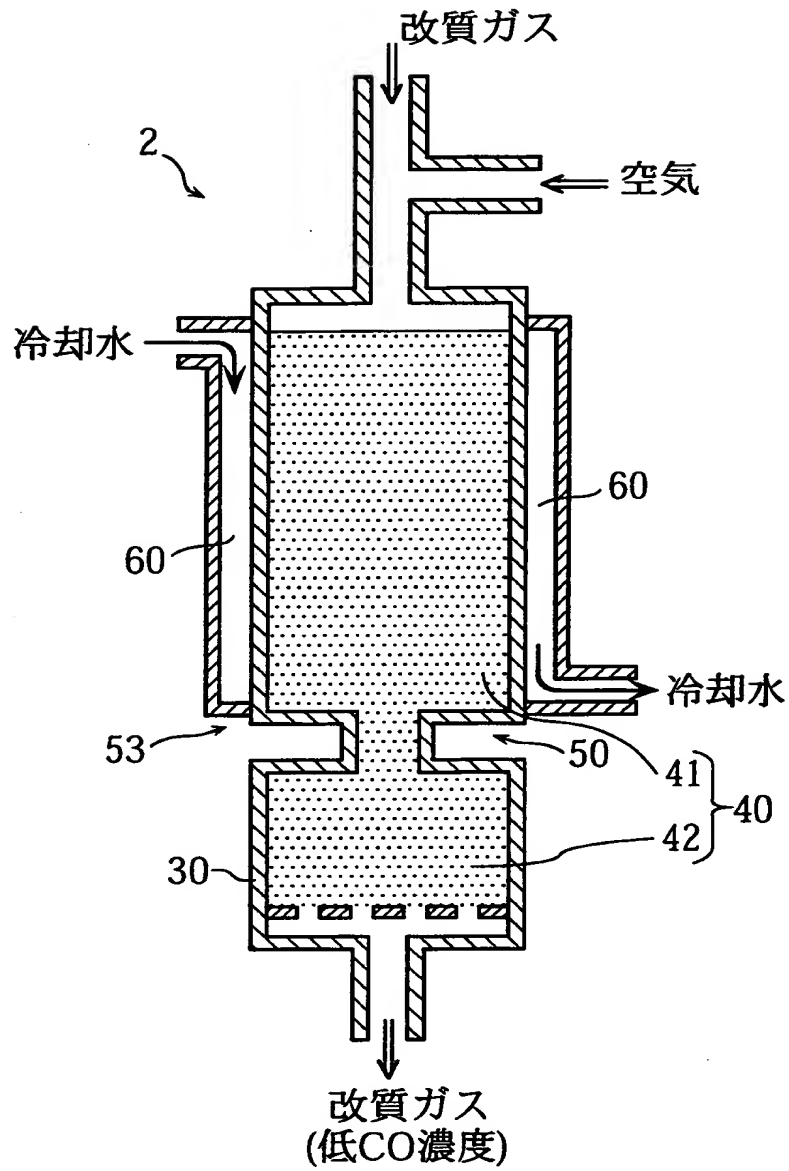
【图 3】



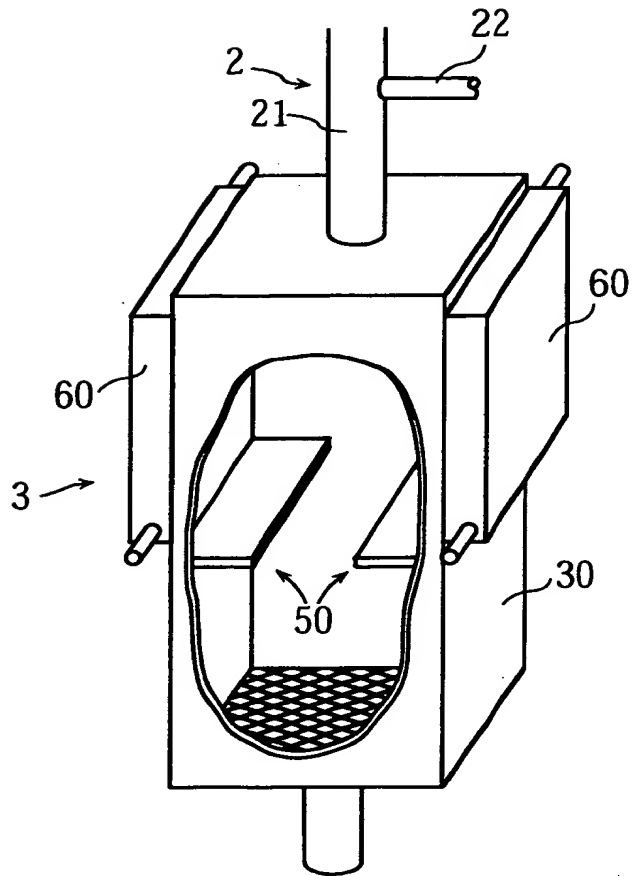
【图 4】



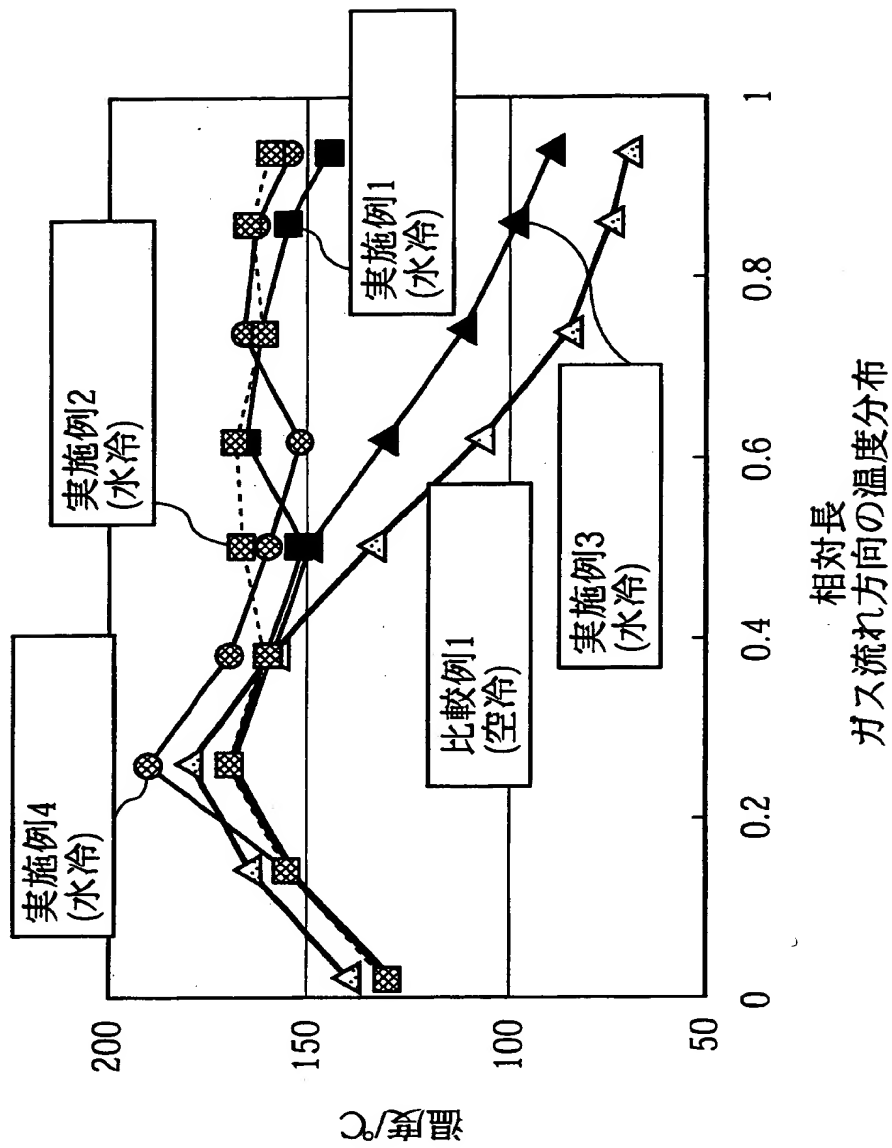
【図 5】



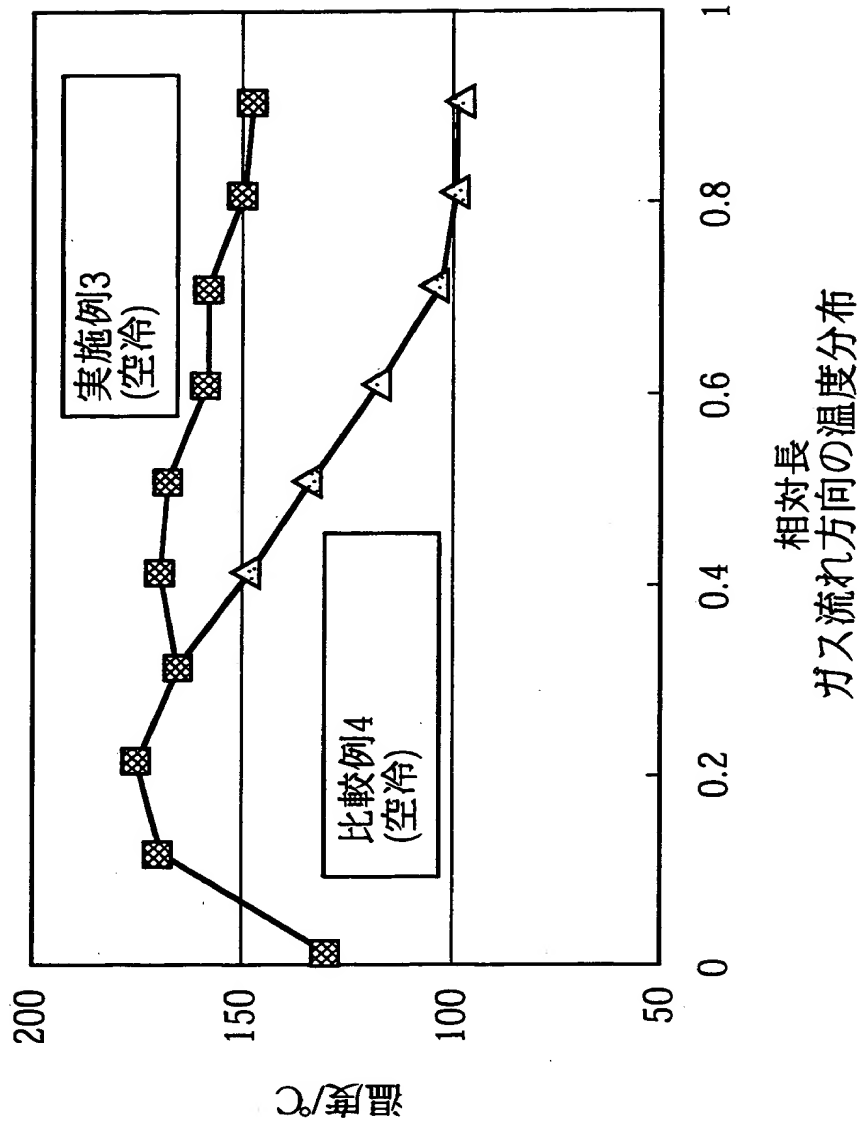
【図 6】



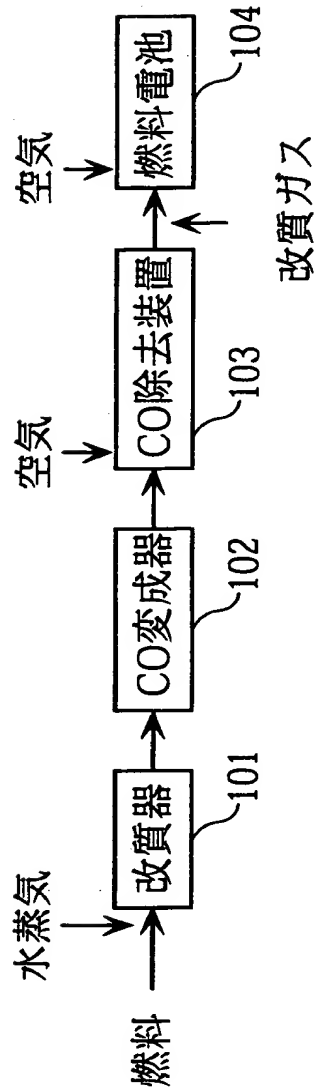
【図 7】



【図 8】



【図 9】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 比較的簡単な装置構成であって、且つ副反応を抑え高反応率でCOの選択酸化反応を行うことのできるCO除去装置を提供する。

【解決手段】 選択酸化触媒器3は、ガス流通管30に選択触媒が充填されることによって選択酸化触媒層40が形成され、選択酸化触媒層40のガス流通方向途中において、ガス流通管30内の中央寄りを流通するガスと外周寄りを流通するガスとを混合攪拌するガス混合攪拌部50が設けられている。また、ガス混合攪拌部50より上流側において、選択酸化触媒層40を周りから冷却できるよう冷却部60設けられている。

【選択図】 図2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000001889]

1. 変更年月日 1993年10月20日

[変更理由] 住所変更

住 所 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

氏 名 三洋電機株式会社